

Publication number: DE1643724  
Publication date: 1972-04-06  
Inventor: DR RER NAT SCHMID LUDWIG DIPL-; DR RER NAT KIRCHHOF WERNER DIP; GELBE HORST DR-ING; WENDEROTH RICHARD DIPL-ING; DR RER NAT SCHAUERTE KARL-HEIN; DR PHIL NAT TILGNER GEORG DIPL  
Applicant: KRUPP GMBH  
Application number: DE19671643724 19671229  
Priority number(s): DE19671643724 19671229

## Disclosure DE 1643724

## Process for the production of pure p-xylene

The present invention concerns a process for the production of p-xylene with high purity by crystallizing p-xylene from  $C_8$  aromatic mixtures above the eutectic point and subsequent filtration.

It is known how to gain p-xylene from mixtures of isomeric  $C_8$  aromatics. In general, p-xylene is crystallized from mixtures containing 17-23% p-xylene at temperatures of -60 to -80°C and the mother liquor is separated with filtration or centrifugation. The gained crystallite after melting has a p-xylene content of 70 to 85%. To obtain greater purities is very difficult.

For example, higher purity can be obtained with multiple crystallization steps or multiple washing steps with a p-xylene solution, which is more concentrated than the average composition. Moreover, it is customary to expel p-xylene in extruders or to wash it with low boiling hydrocarbons. All of these processes, however, require high investments since they require either several identical aggregates as in the multiple step process or expensive equipment as in the use of pulsating columns. During the washing of p-xylene crystallites with low boiling hydrocarbons, a part of the p-xylene dissolves in the washing medium and must be recovered from it. Also, additional process steps are required for the separation of the washing medium from the purified p-xylene.

While to date it was mostly assumed that to obtain higher purity the mother liquor has to be removed first which adheres to p-xylene crystallites and afterwards the impure crystals have to be cleaned by recrystallization, it was surprisingly found according to this invention that purities of over 99.5 % can be obtained in a single step by crystallizing p-xylene in a known manner from  $C_8$  aromatic mixtures which also could contain impurities from other hydrocarbons e.g.  $C_9$  components at low temperature and subsequently separating the mother liquor with a filter in such a way that an inert medium is driven through the filter cake, which displaces the mother liquor without the

need to melt or dissolve p-xylene crystallites. It is inferred from this that crystallites of pure p-xylene are formed during the crystallization of p-xylene from  $C_8$  aromatic mixtures if one works above the eutectic point. The impurities, which are still found after separating the mother liquor according to the customary process are contained in the liquid film which has not been removed on the surface of the crystallite.

By utilizing the process according to the invention, it is possible to remove this liquid film almost completely. The purity of the produced p-xylene is determined by different interacting parameters for example the residence time of the filter cake in the stream of the medium, which is driven through the filter cake. Furthermore, is the purity of p-xylene dependent on the depth of the filter cake and the heat amount transferred to the filter cake and finally the throughput rate of the gaseous or steam like or also liquid inert medium which is driven through the filter cake is of importance.

By increasing the residence time one can obtain higher purities. However, in practice one approaches a maximum value for a constant bed thickness and a fixed throughput rate only asymptotically. This maximum value for example lies about 90% for an air load of about  $140 \text{ m}^3/\text{m}^2$  filter surface and hour.

Still higher purities are obtained in the execution of the present invention when the bed density of the filter cake are increased to more than  $0.5 \text{ g/cm}^3$ , which for example can be obtained with rollers, which increases the velocity of the inert medium in the cake under unchanged conditions and at the same time distributes the stream uniformly. In this way, a purity of greater than 99.5 % can be obtained with a relatively low flow through of inert medium of  $20 \text{ m}^3/\text{m}^2$  filter surface and hour with a residence time of 25 minutes. By increasing the trough put of inert medium the required residence time can be shortened, all other conditions remaining the same.

The heat transfer onto the surface film and the crystals, e.g. by raising the temperature of the inert medium improves the purity and/or decreases the residence time or lowers the required through put of the inert medium. It is advantageous, to transfer the heat as fast as possible, i.e. with high temperature difference. The impure film shall be heated only for a short time to reduce the surface tension. However, the crystallite surface should not reach the melting point of p-xylene, to reduce melting losses.

The maximum heat addition is determined by the height of the allowable melting losses, which in the execution of the process according to the invention amount to less than 5% of the pure p-xylene and can be reduced at will according to the chosen conditions. If a portion of the pure p-xylene melts in the upper layer of the filter cake then it raises also the effectiveness of the inventive process.

The process according to the invention can be carried out in a batch mode as well as continuously and is also suitable for large capacities. The typical equipment for filtration is suitable for the process, which allow for the passage of inert medium through the filter cake as e.g. vacuum filter, turning cellular filter, band filters and similar. Inert mediums according to the spirit of the invention are gases and steams, which do not react with p-xylene nor dissolve it in appreciable quantities. For example, inert media to consider for this invention are: air, nitrogen, water, aqueous solutions of inorganic or organic materials such as salt, calcium chloride, methanol. There is the possibility to utilize one of the listed media as well as several at the same time or in succession.

When using this process according to the invention it is possible to obtain very pure p-xylene in one step. Recrystallization, partial melting or washing is not necessary. This

has the advantage of not only lower investment costs and avoiding additional equipment steps but also of utilizing significantly less energy.

The process according to the present invention is exemplified at the following examples:

#### Example 1:

The starting material for the experiment was p-xylene crystallite with a 85% p-xylene content. Its temperature was -40°C. 300 g of the crystallite were added to a glass vacuum filter which had been brought to the temperature of the crystallite and suction filtered with an air stream at 20°C and a through put rate of 20 Nm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> filter surface hour. After set time intervals samples were taken from the cake and analyzed. During the experiment, the filter cake was packed and leveled off in regular intervals. The drawn off mother liquor was measured at the same time. This yielded the values shown in the attached Figure. After 24 minutes, at a filtrate amount of 16% relative to the starting amount, a purity of 99.5 % p-xylene was obtained for the crystals after melting; the final purity was 99.8 weight %.

#### Example 2

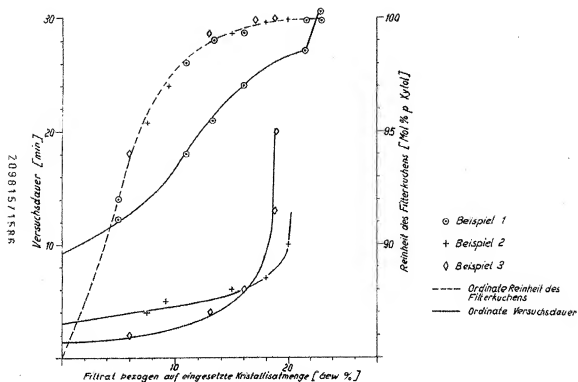
The experiment described in example 1 was carried out with the same air load. However, the air was heated to 60°C prior to entering the filter cake. The final purity after the melting of the crystals was 99.89% p-xylene. A purity of 99.5 % p-xylene was already obtained after 6 minutes with a filtrate amount of 16 weight %.

#### Example 3

The experiment was carried out as described in Examples 1 and 2. The air stream, however, was 130 Nm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> filter surface and hour. The air temperature was 14°C. The final purity of the p-xylene crystals after melting was 99.98% p-xylene. Already after 5 minutes of processing, the purity of the crystals was 99.5% p-xylene at 16 weight % filtrate.

#### Patent Claims

1. Process for the production of pure p-xylene by crystallization from p-xylene from C<sub>8</sub> aromatic mixtures above the eutectic point and subsequent filtration characterized by the fact that an inert medium is driven through the filter cake with a temperature at least as high as the starting crystallite.
2. Process according to claim 1 characterized by the fact that the inert medium is a gas and fed through the filter cake in an amount of more than 10 Nm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> filter surface and hour.
3. Process according to claim 1 characterized by the fact that the inert medium is a liquid and fed through the filter cake in an amount of more than 1 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> filter surface and hour.
4. Process according to one of the above claims characterized by the fact that the bed height of the filter cake during the feeding of the inert medium is adjusted, e.g. by pressing, to values which are greater than 0.5 g/cm<sup>3</sup>, relative to the pure p-xylene crystals.



Translation of Figure Captions:

Filtrat bezogen auf eingesetzte ..... = Filtrate relative to utilized crystallite amount [weight %]

Versuchsdauer [min] = Time [min]

Reinheit des Filterkuchens.... = Purity of filter cake [mole % p-xylene]

Beispiel = Example

Dashed line corresponds to ordinate: purity of filter cake

Solid line corresponds to ordinate: Time



# Offenlegungsschrift 1 643 724

Aktenzeichen: P 16 43 724.4 (B 96053)

Anmeldetag: 29. Dezember 1967

Offenlegungstag: 6. April 1972

Ausstellungspriorität: —

Unionspriorität

Datum: —

Land: —

Aktenzeichen: —

Bezeichnung: Verfahren zur Gewinnung von reinem p-Xylol

Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

Anmelder: Fried. Krupp GmbH, 4300 Essen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

Als Erfinder benannt: Schmid, Ludwig, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.;  
Kirchhof, Werner, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.; Gelbe, Horst, Dr.-Ing.;  
Wenderoth, Richard, Dipl.-Ing.;  
Schauerte, Karl-Heinz, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.; 4300 Essen;  
Tilgner, Georg, Dipl.-Chem. Dr. phil. nat., 4330 Mülheim-Saarn

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 1. 9. 1969  
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

Beteiligungs- und Patentverwaltungsgesellschaft  
mit beschränkter Haftung in Essen

Verfahren zur Gewinnung von reinem p-Xylol

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Gewinnung von p-Xylol großer Reinheit durch Kristallisation von p-Xylol aus  $C_8$ -Aromaten-Gemischen oberhalb des eutektischen Punktes und anschließender Filtration.

Es ist bekannt, p-Xylol aus Gemischen von isomeren  $C_8$ -Aromaten zu gewinnen. Im allgemeinen wird aus einem Gemisch von isomeren  $C_8$ -Aromaten, das 17 bis 23 % p-Xylol enthält, das p-Xylol bei Temperaturen von  $-60$  bis  $-80^{\circ}C$  kristallisiert und die Mutterlauge durch Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt. Das dabei anfallende Kristallisat weist nach dem Aufschmelzen einen Gehalt an p-Xylol von 70 bis 85 % auf. Zu höheren Reinheiten zu gelangen, bereitet große Schwierigkeiten.

Beispielsweise kann man höhere Reinheit durch mehrstufiges Umkristallisieren oder mehrstufiges Waschen mit einer p-Xylol-Lösung erreichen, die konzentrierter ist als es der Durchschnittszusammensetzung entspricht. Ferner ist es üblich, das p-Xylol in Schneckenpressen abzapressen oder mit niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen zu waschen. Alle diese Verfahren erfordern jedoch einen hohen Investitionsaufwand, da sie entweder wie die mehrstufigen Verfahren mehrere gleichartige Aggregate oder wie im Falle der Verwendung pulsierender Kolonnen kostspielige Apparate verwenden. Beim Waschen des p-Xylol-Kristallisats mit niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen geht ein Teil des p-Xylols im Waschmittel in Lösung und muß hieraus wiedergewonnen werden. Außerdem benötigt man zusätzliche Verfahrensstufen zur Abtrennung der zur Wäsche verwandten Stoffe vom gereinigten p-Xylol.

Während man bisher meistens von der Annahme ausgegangen ist, daß zur Erzielung höherer Reinheiten zunächst die den p-Xylol-Kristallen anhaftende Mutterlauge entfernt und danach die verunreinigten Kristalle durch Umkristallisieren gereinigt werden müssen, wurde nun erfindungsgemäß Überraschenderweise gefunden, daß man Reinheiten von über 99,5 % in nur einer Stufe erhalten kann, wenn man in bekannter Weise p-Xylol aus C<sub>8</sub>-Aromaten-Gemischen, die auch Verunreinigungen aus anderen Kohlenwasserstoffen, z.B. C<sub>9</sub>-Anteile, enthalten können, bei tiefer Temperatur auskristallisiert und anschließend die Mutterlauge auf einem Filter in der Weise abtrennt, daß man durch den Filterkuchen ein inertes Medium treibt, das die Mutterlauge aus dem Filterkuchen verdrängt, ohne daß p-Xylol-Kristalle geschmolzen oder aufgelöst werden müssen. Daraus läßt sich entnehmen, daß bei der Kristallisation von p-Xylol aus C<sub>8</sub>-Aromaten-Gemischen Kristalle aus reinem p-Xylol entstehen, wenn man oberhalb des eutektischen Punktes arbeitet. Die Verunreinigungen, die nach dem Abtrennen der Mutterlauge nach den bisher bekannten Verfahren noch gefunden werden, sind im nicht entfernten Flüssigkeitsfilm auf der Oberfläche der Kristalle enthalten.

Durch Anwendung des Verfahrens nach der Erfindung ist es möglich, diesen Flüssigkeitsfilm nahezu vollständig zu entfernen. Dabei sind für die Reinheit des erzeugten p-Xylols verschiedene sich gegenseitig beeinflussende Parameter von Bedeutung, beispielsweise die Verweilzeit des Filterkuchens im Strom des Mediums, der durch den Filterkuchen getrieben wird. Ferner hängt die Reinheit des p-Xylols von der Schüttdichte des Filterkuchens und der auf den Filterkuchen übertragenen Wärmemenge ab, und es ist schließlich von Bedeutung die Durchsatzmenge des gas- oder dampfförmigen oder auch flüssigen inertes Mediums, das durch den Filterkuchen getrieben wird.

Mit einer Verlängerung der Verweilzeit kann man höhere Reinheiten erzielen. Praktisch nähert man sich jedoch für eine konstante Schichtdicke und einen bestimmten Durchsatz an inertem Medium nur asymptotisch einem Höchstwert. Dieser

## 3

Höchstwert liegt beispielsweise bei etwa 90 %, wenn mit Luftbelastungen von etwa  $140 \text{ m}^3/\text{m}^2$  Filterfläche und Stunde gearbeitet wird.

Noch höhere Reinheiten erreicht man bei Anwendung der vorliegenden Erfindung dann, wenn man die Schüttdichte des Filterkuchens auf Werte von mehr als  $0,5 \text{ g/cm}^3$  erhöht - was beispielsweise durch Walzen geschehen kann - und dadurch unter sonst unveränderten Bedingungen die Geschwindigkeit des inerten Mediums im Kuchen steigert und damit gleichzeitig für eine gleichmäßige Strömungsverteilung sorgt. Auf diese Art und Weise kann eine Reinheit von über 99,5 % schon bei einem relativ niedrigen Durchsatz an inertem Medium von  $20 \text{ m}^3/\text{m}^2$  Filterfläche und Stunde bei 25 Minuten Verweilzeit erreicht werden. Durch eine Erhöhung des Durchsatzes an inertem Medium kann im übrigen bei sonst gleichen Verhältnissen die erforderliche Verweilzeit verkürzt werden.

Auch die Übertragung von Wärme auf den Oberflächenfilm und auf die Kristalle, z.B. durch Erhöhung der Temperatur des inerten Mediums, wirkt sich fördernd für die Reinheit und/oder in einer Verkürzung der Verweilzeit oder einer Herabsetzung des erforderlichen Durchsatzes an inertem Medium aus. Vorteilhaft ist es, die Wärme möglichst schnell, d.h. mit hoher Temperaturdifferenz, zu übertragen. Der verunreinigte Film soll nämlich möglichst kurzfristig erwärmt werden, um die Grenzflächenspannungen herabzusetzen. Jedoch soll die Kristalloberfläche nicht den Schmelzpunkt des p-Xylols erreichen, um Abschmelzverluste zu vermeiden.

Die maximal zuzuführende Wärmemenge ist durch die Höhe der zulässigen Abschmelzverluste gegeben, die bei Anwendung des Verfahrens nach der Erfindung weniger als 5 % des reinen p-Xylols betragen und entsprechend den gewählten Bedingungen beliebig verkleinert werden können. Falls ein Teil des reinen p-Xylols in der obersten Schicht des Filterkuchens abschmilzt, so erhöht das ebenfalls die Wirksamkeit des Verfahrens nach der Erfindung.

209815/1586



4

Das Verfahren nach der Erfindung lässt sich sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich betreiben und ist auch für sehr große Kapazitäten anwendbar. Für die Durchführung des Verfahrens eignen sich die für Filtrationen üblichen Apparate, in welchen es möglich ist, inerte Medien durch den Filterkuchen zu schicken, wie z.B. Nutschen, Drehzellenfilter, Bandfilter u.dgl.. Inerte Medien im Sinne der Erfindung sind dabei Gase und Dämpfe, die nicht mit p-Xylol reagieren, oder Flüssigkeiten, die weder mit p-Xylol reagieren noch dieses in nennenswerter Menge lösen. Beispielsweise kommen als inerte Medien Luft, Stickstoff, Wasser, wässrige Lösungen anorganischer und organischer Stoffe, wie Kochsalz, Kalziumchlorid, Methanol, in Frage. Es besteht dabei die Möglichkeit, sowohl eines der genannten Medien als auch mehrere gleichzeitig oder nacheinander anzuwenden.

Durch Anwendung des Verfahrens nach der Erfindung kann man bereits in einem einstufigen Verfahren zu sehr reinem p-Xylol kommen. Eine Umkristallisation, Teilaufschmelzung oder Wäsche ist nicht mehr erforderlich. Dadurch werden nicht nur die Vorteile geringerer Investitionskosten und der Vermeidung zusätzlicher Apparatestufen, sondern auch die Vorteile wesentlich geringeren Energieaufwandes erreicht.

Das Verfahren nach der vorliegenden Erfindung sei an folgenden Beispielen erläutert:

#### Beispiel 1

Als Ausgangsmaterial für einen Versuch wurde p-Xylol-Kristallisat mit einem Gehalt von 85 % p-Xylol benutzt. Seine Temperatur betrug -40 °C. 300 g des Kristallisats wurden auf eine auf die Kristalltemperatur gekühlte Glasfilternutsche gebracht und unter Durchleiten eines Luftstromes von 20° C Temperatur und einer Menge von 20  $\text{Nm}^3/\text{m}^2$  Filterfläche und Stunde durch die Nutsche abgesaugt. Nach bestimmten Zeiten wurden Proben aus dem Kuchen entnommen und analysiert. Während des Versuchs wurde der Filterkuchen regelmäßig festgedrückt und egalliert. Die abgezogene Mutterlauge wurde gleichzeitig gemessen. Dabei

## 5

ergaben sich die aus dem beigefügten Schaubild ersichtlichen Werte. Es wurde nach 24 Minuten bei einer Filtratmenge von 16 Gewichts-%, bezogen auf die Ausgangsmenge, eine Reinheit der Kristalle von 99,5 % p-Xylol nach dem Aufschmelzen erreicht; die Endreinheit betrug 99,8 Gewichts-%.

Beispiel 2

Der im Beispiel 1 beschriebene Versuch wurde bei der gleichen Luftbelastung durchgeführt. Jedoch wurde die Luft vor dem Durchtritt durch den Filterkuchen auf 60° C erwärmt. Die Endreinheit nach dem Aufschmelzen der Kristalle betrug 99,89 % p-Xylol. Eine Reinheit von 99,5 % p-Xylol war bereits nach 6 Minuten bei einer Filtratmenge von 16-Gewichts-% erreicht.

Beispiel 3

Es wurde wie in den Beispielen 1 und 2 verfahren. Der durchgeleitete Luftstrom betrug jedoch 130 Nm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> Filterfläche und Stunde. Die Lufttemperatur betrug 14° C. Die Endreinheit der p-Xylolkristalle nach dem Aufschmelzen war 99,98 % p-Xylol. Bereits nach 5 Minuten Versuchsdauer betrug die Reinheit der Kristalle 99,5 % p-Xylol bei 16 Gewichts-% Filtratmenge.

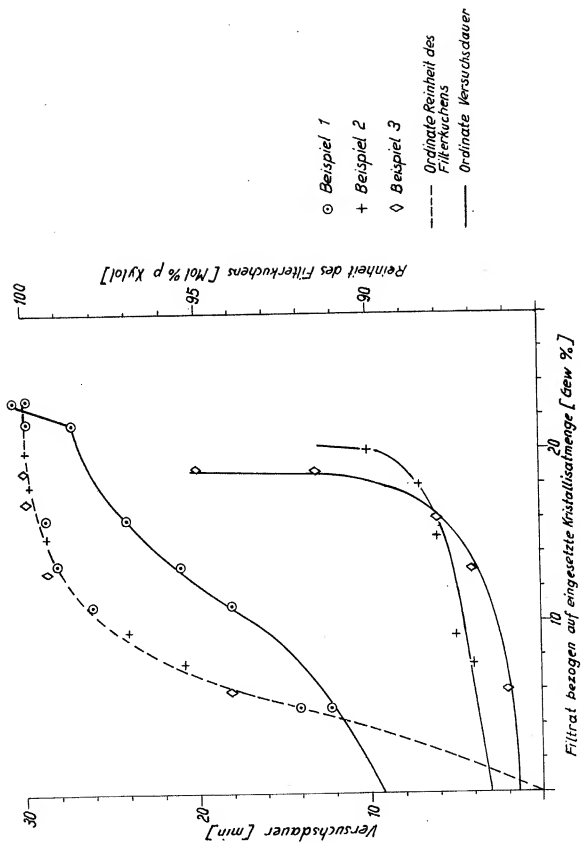
Patentansprüche:

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Verfahren zur Gewinnung von reinem p-Xylol durch Kristallisation von p-Xylol aus  $C_3$ -Aromaten-Gemischen oberhalb des eutektischen Punktes und anschließender Filtration, dadurch gekennzeichnet, daß durch den Filterkuchen ein inertes Medium getrieben wird, dessen Temperatur mindestens so hoch wie die des Ausgangskristallisats ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das inerte Medium gasförmig ist und in einer Menge von mehr als  $10 \text{ Nm}^3/\text{m}^2$  Filterfläche und Stunde durch den Filterkuchen geleitet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das inerte Medium eine Flüssigkeit ist und in einer Menge von mehr als  $1 \text{ m}^3/\text{m}^2$  Filterfläche und Stunde durch den Filterkuchen geleitet wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schüttdichte des Filterkuchens während des Durchtreibens des inerten Mediums, z.B. durch Anpressen, auf Werte gebracht wird, die größer als  $0,5 \text{ g/cm}^3$ , bezogen auf die reinen p-Xylol-Kristalle, sind.

12 o 1-04 AT: 29.12.1967 OT: 06.04.1972

209815/1586



1643724

7